



BEST AVAILABLE COPY

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

1er dépôt



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260893

REMISE EN DÉLIVRANCE DATE 2 AOUT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 2 AOUT 2002 N° 0209886		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Isabelle ANDRIEU RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02111/LA			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) NOUVEL AGENT IGNIFUGEANT A BASE D'UN IGNIFUGEANT LIQUIDE IMPREGNE SUR UN OXYDE MINERAL DE GRANDE POROSITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES FICHES DATE 24 AOÛT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0209886 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 02111/IA	
6 MANDATAIRE			
Nom		ANDRIEU	
Prénom		Isabelle	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 24	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	
Isabelle ANDRIEU			

**NOUVEL AGENT IGNIFUGEANT A BASE D'UN IGNIFUGEANT LIQUIDE
IMPREGNE SUR UN OXYDE MINERAL DE GRANDE POROSITE, SON
5 PROCEDURE DE PREPARATION ET SON UTILISATION**

La présente invention concerne un nouvel agent ignifugeant à base d'un agent
10 ignifugeant liquide imprégné sur un oxyde minéral de grande porosité, son
procédé de préparation et son utilisation pour ignifuger les matériaux et en
particulier des polymères.

L'ignifugation des polymères est habituellement réalisée avec des ignifugeants
15 sous forme solide car leur incorporation dans le polymère est facile à mettre en
œuvre.

En effet, l'emploi d'un ignifugeant liquide nécessite l'utilisation de pompes. Cette
difficulté de mise en œuvre est encore accrue si l'ignifugeant à utiliser se
20 présente sous la forme d'un liquide visqueux. Il faut alors en effet prévoir dans
ce cas un système de chauffage du récipient contenant l'ignifugeant, des tuyaux
d'alimentation et de sortie et de la pompe utilisée.

C'est la raison pour laquelle certains composés aux performances prometteuses
25 en matière d'ignifugation n'étaient pas utilisés sur un plan industriel.

Quelques solutions ont été proposées pour tenter de palier à ses inconvénients.

Notamment il a été proposé de réaliser un mélange maître ou une poudre à
30 mouler pré-concentrée. Ceci consiste à réaliser un mélange préalable du
matériau à ignifuger avec une quantité importante de l'ignifugeant, de mettre en
forme ce mélange sous une forme solide extrudée (granulés) ou compactée
(pastilles) puis de doser et d'incorporer l'ignifugeant sous cette forme solide dans

le polymère. C'est le cas notamment des masterflam d'ITALMATCH, ou de la Novomasse de la société RHONE-POULENC.

5 Cependant, cette solution est onéreuse, et par ailleurs il n'est pas toujours possible de réaliser ces mélanges maîtres.

Par exemple il est difficile de réaliser un mélange maître sous forme compactée avec un ignifugeant liquide, car le principe du mélange maître compacté est de coller des poudres fines et poussérantes sur de la poudre de polymère (PA6, par exemple) à l'aide d'une substance fusible dans les conditions de l'opération, 10 qui assure ensuite, en solidifiant au refroidissement l'intégrité et le caractère non poussérant et la bonne coulabilité des pastilles obtenues.

Il est également difficile de réaliser un mélange maître malaxé avec un ignifugeant liquide. De plus, lorsque le polymère choisi comme vecteur et l'ignifugeant ne sont pas miscibles, leur mélange conduit à une dispersion 15 biphasique qui est très difficile à manipuler pour des raisons de rhéologie ce qui limite la concentration en ignifugeant du mélange maître.

Il a également été proposé de réaliser des éponges de polymère qui sont ensuite imprégnées par l'ignifugeant liquide. Ces éponges de polymère peuvent par 20 exemple être obtenues en injectant un gaz inerte tel que le fréon dans du polymère fondu, comme les Acurel commercialisés par la société AKZO.

Cependant cette solution est onéreuse. Par ailleurs l'imprégnation reste délicate lorsque l'ignifugeant est un liquide visqueux.

25 Ainsi, le besoin existait de trouver un moyen d'incorporer un ignifugeant liquide, et en particulier un ignifugeant liquide visqueux dans des polymères, qui ne présente pas ces inconvénients.

*

C'est un des buts de la présente invention.

30

Par ailleurs, certains ignifugeants, en particulier les ignifugeants à base de phosphore tels que les esters phosphoriques ou phosphoniques peuvent poser

des problèmes de stabilité et/ou de réactivité chimique vis-à-vis des polymères dans lesquels ils sont introduits, selon les conditions d'introduction.

5 C'est le cas notamment de la plupart des esters phosphoriques ou phosphoniques qui, lorsqu'ils sont introduits tels quels dans du polyamide dans les conditions courantes d'extrusion à une température comprise entre 280 et 350°C, ou lors de la transformation subséquente des poudres à mouler obtenues par injection ou tout autre procédé, provoquent la prise en masse du polyamide. Les ignifugeants à base de phosphore et en particulier ces esters phosphoriques
10 ou phosphoniques ne pouvaient donc pas être utilisés pour ignifuger du polyamide.

Le besoin existait de trouver un moyen d'incorporer un ignifugeant à base de phosphore et en particulier les esters phosphoriques ou phosphoniques dans du
15 polyamide sans qu'il y ait dégradation du polyamide dans les conditions d'extrusion ou de transformation des produits obtenus.

C'est un autre but de la présente invention.

20 Par ailleurs, certains ignifugeants peuvent poser des problèmes de température d'activation trop basse par rapport à la température de dégradation du polymère dans lequel ils sont introduits ou bien être actifs sur une durée très courte.

Le besoin existait de trouver un moyen de moduler la température d'activation
25 et/ou la durée d'action de l'ignifugeant.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a donc tout d'abord pour objet un procédé de préparation d'un nouvel agent ignifugeant comprenant une étape d'imprégnation à sec d'un oxyde minéral de grande
30 porosité par une quantité suffisante d'agent ignifugeant liquide, cet agent ignifugeant liquide étant différent de l'acide orthophosphorique ou de l'acide polyphosphorique.

Le nouvel agent ignifugeant ainsi obtenu présente l'avantage d'être facilement manipulable et facilement incorporable dans les matériaux qu'il doit rendre résistant au feu, tout en conservant de bonnes performances ignifugeantes.

- De plus, ce nouvel agent ignifugeant, lorsqu'il est à base de phosphore et en particulier de ces esters phosphoriques ou phosphoniques, peut être utilisé pour l'ignifugation du polyamide sans que l'on observe une dégradation ou prise en masse, d'une part lorsqu'il est introduit dans du polyamide dans les conditions normales d'extrusion, ni d'autre part lors de la transformation, par injection ou tout autre procédé, des produits obtenus.
- 10 De plus, ce nouvel agent ignifugeant a une température d'activation et/ou une durée d'action adaptable au polymère dans lequel il est incorporé.

- L'oxyde minéral peut être choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane. L'oxyde minéral peut être complètement ou partiellement hydroxylé ou carbonaté.
- 15

- L'oxyde minéral doit être de grande porosité. Ceci signifie que son volume poreux total doit être d'au moins 1 ml/g et de préférence d'au moins 2ml/g. Le volume poreux total de l'oxyde minéral est mesuré par une méthode de porosimétrie au mercure à l'aide d'un porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420.
- 20

- La préparation de chaque échantillon se fait comme suit : l'échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200°C. Les mesures sont ensuite effectuées selon la procédure décrite dans le manuel fourni par le constructeur.
- 25

- Les diamètres de pores sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact θ égal à 140°C et une tension superficielle γ égale à 485 Dynes/cm."
- 30

De préférence l'oxyde minéral a un volume poreux utile supérieur ou égal à 0,5 ml/g. Par volume utile, on entend le volume des pores dont le diamètre est

inférieur à 1 micron. Ce volume est mesuré par la même méthode que le volume poreux total.

De préférence on utilise comme oxyde minéral une silice. De manière encore plus préférentielle on utilise une silice amorphe. Celle-ci peut être une silice naturelle ou une silice synthétique comme les silices précipitées, les gels de silice ou les silices de combustion.

Lorsque l'oxyde de minéral est de la silice précipitée, il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38A, Tixosil 38D ou Tixosil 365 de la société RHODIA.

En particulier la silice précipitée peut se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns, obtenues au moyen d'un atomiseur à buses, comme décrit par exemple dans le document EP 0018866. Il peut s'agir par exemple de silice appelée Microperle. Cette forme permet d'optimiser la capacité d'imprégnation et la coulabilité de la poudre comme cela est décrit par exemple dans les documents EP 966207 ou EP 984772. Il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38X ou Tixosil 68 de la société Rhodia.

Ceci permet d'utiliser un doseur gravimétrique à poudre pour l'introduction de la poudre ignifugeante ainsi obtenue car cette poudre coule bien et ne poussière pas.

La silice précipitée peut être une silice hautement dispersible, comme les silices décrites dans les documents EP 520862, WO 95/09127 ou WO 95/09128, ce qui facilite sa dispersion dans le polymère et a un effet positif sur les propriétés mécaniques du matériau obtenu. Il peut s'agir par exemple d'une silice Z1165 MP ou Z1115 MP de la société Rhodia.

La silice amorphe peut être une silice à faible reprise en eau. La "reprise en eau", qui correspond à la quantité d'eau intégrée à l'échantillon rapportée à la masse de l'échantillon à l'état sec, après 24 heures à 20°C et 70% d'humidité

relative. Par faible reprise en eau, on entend une reprise en eau inférieure à 6% et de préférence inférieure à 3%. Il peut s'agir de silices précipitées décrites dans la demande de brevet FR 01 16881 déposée le 26 décembre 2001 par la société Rhodia, de silices pyrogénées ou de silices partiellement déshydroxylées par calcination ou par traitement de surface.

L'agent ignifugeant liquide peut être choisi parmi tous les agents ignifugeants liquides connus par l'homme de l'art, à l'exception de l'acide orthophosphorique ou de l'acide polyphosphorique.

On peut citer notamment les agents ignifugeants liquides à base de phosphore tels que les esters phosphoniques ou esters phosphoriques.

En particulier on peut utiliser des agents ignifugeants liquides qui sont visqueux, qui collent et /ou sont difficiles à manipuler ou nettoyer.

Par liquide visqueux on entend tout liquide qui à une viscosité supérieure à 100 centipoises à une température de 25°C, de préférence plus de 1000 centipoises à une température de 25°C, et de manière encore plus préférentielle plus de 10000 centipoises à une température de 25°C, cette viscosité étant mesurée par un appareil de type Brookfield avec un module et une vitesse de rotation adaptée à la viscosité mesurée. On utilise par exemple module 2 et une vitesse de rotation de 50 tr/mn dans le cas où la viscosité est voisine de 100 centipoises.

On peut citer à titre d'exemples de liquides visqueux l'Antiblaze 1045 (mélange d'acide methyl-bis((5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan) phosphonique et d'acide methyl-(5-ethyl-2-methyl-2-oxido-1,3,2-dioxaphospho) phosphonique) commercialisé par la société Rhodia Chimie dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 500 000 centipoises à 25°C et de 1000 centipoises à 110°C) ; le Fyrolflex RDP (resorcinol bis(diphenyl phosphate)) commercialisé par la société Akzo , dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 600 centipoises à 25°C, et le Fyrolflex BDP(Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)) commercialisé par la société Akzo , dont la viscosité indiquée sur les fiches commerciales est de 12450 centipoises à 25°C.

L'imprégnation se fait à sec, c'est à dire que l'on ajoute l'agent ignifugeant liquide par goutte à goutte ou par pulvérisation dans l'oxyde minéral. Cette imprégnation peut se faire par tout type de technologie adaptée.

- 5 Si le liquide ignifugeant est trop visqueux à l'ambiante pour être imprégné dans l'oxyde minéral, il peut être préalablement chauffé et l'imprégnation peut être ainsi réalisée à chaud.

La gamme de température utilisée pour l'imprégnation à chaud est comprise entre 30 et 300°C. De préférence, la température utilisée pour l'imprégnation à

10 chaud est comprise entre 50 et 100°C.

L'oxyde minéral peut également être préchauffé dans la même gamme de température pour faciliter l'imprégnation.

- De préférence on utilise un agent ignifugeant liquide concentré. Toutefois, il peut être préféré, par exemple pour éviter d'imprégner à chaud, de diluer l'agent
- 15 ignifugeant dans un solvant. L'oxyde minéral est alors imprégné par la solution obtenue. Dans ce cas, il est possible d'éliminer le solvant de l'oxyde minéral imprégné par séchage.

- Le séchage peut être effectué par toutes les techniques classiques connues de
- 20 l'homme de l'art.

L'imprégnation peut se faire en une seule étape ou en plusieurs étapes d'imprégnations successives.

- 25 La quantité d'agent ignifugeant liquide à utiliser pour l'imprégnation correspond de préférence à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur l'oxyde minéral, c'est à dire le volume pour lequel l'oxyde minéral n'est plus capable d'absorber l'agent ignifugeant liquide.

- 30 La présente invention a aussi pour objet le produit susceptible d'être obtenu par le procédé d'imprégnation de l'oxyde minéral par l'agent ignifugeant liquide décrit ci-dessus.

Ce produit est obtenu sous la forme d'une poudre, qu'il est possible de mettre en forme suivant les procédés de mise en forme couramment utilisés dans l'industrie; Il peut s'agir notamment de granulation ou de broyage.

- 5 La présente invention a aussi pour objet l'utilisation du produit obtenu par le procédé pour l'ignifugation des matériaux, et en particulier des polymères.

Le polymère peut être un polymère ou un copolymère ou un élastomère thermoplastique, ou un polymère thermodurcissable.

10

Lorsque le polymère ou le copolymère est thermoplastique, il peut s'agir d'un polymère choisi parmi les polyamides, les polycarbonates, les polyesters, les polymères styréniques, les polymères acryliques, les polyoléfines, les polychlorures de vinyles et leurs dérivés, les polypohényles éthers, les

15 polyuréthannes ou leurs mélanges.

20

Lorsque le polymère est un polyamide, il est choisi dans le groupe comprenant les polyamides obtenus par polycondensation d'un diacide carboxylique linéaire avec une diamine linéaire ou cyclique comme le PA 6.6., PA.6.10, PA 6.12, PA 12.12, PA 4.6, MXD 6 ou entre un diacide carboxylique aromatique et une

25

diamine linéaire ou aromatique comme les polytéréphtalamides, polyisophtalamides, polyaramides, les polyamides obtenus par polycondensation d'un aminoacide sur lui-même, l'acide-amino pouvant être généré par l'ouverture hydrolytique d'un cycle lactame tels que, par exemple PA 6, PA 7, PA 11,

PA 12. On peut également utiliser des copolyamides dérivés notamment des polyamides ci-dessus, ou les mélanges de ces polyamides ou copolyamides. Les polyamides préférés sont le polyhexaméthylène adipamide, le polycaprolactame, ou les copolymères et mélanges entre le polyhexaméthylène adipamide et le polycaprolactame.

30

Lorsque le polymère est un polyester, il peut s'agir par exemple du polybutylène téréphtalate, ou du polyéthylène téréphtalate ou de leurs mélanges.

Lorsque le polymère est un polymère styrénique, il peut s'agir par exemple de polystyrène, de styrène-butadiène (SB), de polystyrène acrylonitrile (SAN), d'acrylobutadiène styrène (ABS), ou leurs copolymères ou leurs mélanges.

5 Lorsque le polymère ou le copolymère est une polyoléfine, il peut être choisi par exemple parmi le polypropylène, le polyéthylène, l'acétate de vinyle (EVA) ou leurs mélanges.

10 Lorsque le polymère est thermodurcissable, il peut s'agir d'un polymère choisi parmi le polyuréthane, les résines époxydes (comme l'araldite), les résines polyester, les résines phénoliques (comme la bakélite), ou les aminoplastes (comme le formica).

15 Lorsque le produit obtenu par le procédé est ajouté dans des polymères thermoplastiques (y compris les élastomères thermoplastiques), il est incorporé par mélange dans une extrudeuse pour obtenir des granulés. Le mélange comprend au moins les constituants suivants :

- le polymère sous forme de granulé ou de poudre,
- l'additif ignifugeant obtenu par le procédé selon l'invention ;

20 Le mélange peut comprendre également un ou plusieurs additifs habituellement utilisés dans ce domaine.

La quantité totale de ces agents ignifugeants selon l'invention utilisée varie entre 1 à 50% par rapport au poids total du polymère obtenu. De préférence la quantité totale de ces agents ignifugeants est comprise entre 10 à 40% par rapport au poids total du polymère obtenu. De manière encore plus préférentielle la quantité totale de ces agents ignifugeants est comprise entre 15 à 30% par rapport au poids total du polymère obtenu.

30 Lorsque l'oxyde minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide est incorporé dans des polymères thermodurcissables, l'oxyde minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide et les autres additifs sont incorporés à l'un des monomères ou oligomères avant la réaction de polymérisation ou de réticulation. Les quantités d'oxyde

minéral imprégné d'agent ignifugeant liquide utilisées sont comprises dans les mêmes proportions que celles décrites pour les polymères thermoplastiques.

Il est possible d'ajouter en outre tous les additifs généralement utilisés dans ce
5 domaine d'utilisation.

D'autres aspects et avantages des produits objets de l'invention apparaîtront à la lumière des exemples qui sont présentés ci-dessous à titre illustratif et nullement limitatif.

10

A- Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par un agent ignifugeant liquide concentré selon l'invention

**Exemple 1 : Exemples de préparation d'une silice de grande porosité
15 imprégnée par de l'Antiblaze 1045**

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée Tixosil 38A de la société RHODIA ayant un volume poreux total de 4,2 ml/g et un volume utile de 2,2ml/g.

20 La quantité d'antiblaze concentré utilisée pour l'imprégnation correspond à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur la silice c'est à dire le volume pour lequel on obtient la saturation de la silice.

L'imprégnation se fait à sec. On ajoute l'Antiblaze 1045 préalablement chauffé à 80°C afin de le rendre plus fluide avec une burette par doses de 25 ml au goutte
25 à goutte.

On pèse 25 grammes de silice. Le volume maximum atteint imprégné est de 50ml d'Antiblaze 1045 soit 63 g.

Le produit final est donc composé de 71,6% en poids d'Antiblaze 1045 et de 28,4% de silice.

30

Il se présente sous la forme d'une poudre.

La teneur en phosphore de cette poudre est de 15%.

Exemple 2: Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par de l'Antiblaze 1045 à grande échelle

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée Tixosil 38X de la société RHODIA ayant un volume poreux total de 3,6ml/g et un volume poreux utile de 2,0 ml/g. C'est une Silice Microperle qui possède une excellente coulabilité et qui ne poussière pas.

3,5 kg de silice sont pesés et introduits dans un mélangeur à double enveloppe de type Lödige de 20 litres. La silice est chauffée à 95°C (température de consigne du bain thermostatique égale à 135°C).

L'antiblaze 1045 a été au préalable placée dans une étuve à 130°C, une nuit. Il est ensuite pompé dans une nourrice à double enveloppe thermostatée à 99°C et introduit dans le lödige sans pulvérisation (débits d'introduction : 45 min à 4,1 l/h et 1h30min à 1,9 l/h).

La vitesse de rotation du soc dans le lödige est de 70 rpm.

La quantité totale d'antiblaze 1045 introduit dans la silice est de 6,696 kg (soit 5314 ml).

Le produit final est ensuite tamisé sur un tamis de 1,25 mm.

Le produit final est donc composé de 65,6% en poids d'Antiblaze 1045 et de 34,4 % de silice.

Il se présente sous la forme d'une poudre possédant une excellente coulabilité similaire à la Silice Microperle Tixosil 38X initiale sans aucun poussierage du produit.

La teneur en phosphore de cette poudre est de 13,6 %.

Exemple 3: Exemples de préparation d'une silice de grande porosité imprégnée par du Fyrolflex RDP

La silice de grande porosité utilisée est une silice appelée Tixosil 38A de la société RHODIA ayant un volume poreux de 4,2ml/g et un volume poreux utile de 2,2 ml/g.

La quantité de Fyrolflex RDP concentré utilisée pour l'imprégnation correspond à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur la silice c'est à dire le volume pour lequel on obtient la saturation de la silice.

L'imprégnation se fait à sec. On ajoute le Fyrolflex RDP à température ambiante avec une burette par doses de 25 ml au goutte à goutte.

On pèse 25 grammes de silice. Le volume maximum atteint imprégné est de 50ml de Fyrolflex RDP soit 65 g.

Le produit final est donc composé de 72,2% en poids de Fyrolflex RDP et de 27,8% de silice.

Il se présente sous la forme d'une poudre

La teneur en phosphore de cette poudre est de 7.6%.

B- Exemples de tests

B-1 Polyamide

1) préparation d'éprouvettes en polyamide additivé

Les produits ignifugeants obtenus à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 1 et dans l'exemple 2, sont incorporés dans une matrice polymère de polyamide 6 et de polyamide 66, à l'aide d'une extrudeuse mono ou bivi à une température suffisante pour maintenir le polymère en milieu fondu.

Les joncs extrudés sont figés par trempage dans un bac d'eau froide puis granulés. Ces granulés sont aptes à être utilisés comme matière première pour alimenter les procédés de fabrication d'articles moulés ignifugés par injection ou par tout autre procédé.

Les propriétés donnés à la suite sont obtenus sur du PA6 et du PA66 additivés du produit correspondant à l'exemple 2 et mis en forme de la manière suivante :

B-1-1 préparation d'éprouvettes en polyamide 6 additivé (PA6)

5

On extrude du polyamide 6 chargé à 20% en fibres de verre dans une extrudeuse bi vis Leistritz à un débit compris entre 6 et 7 kg / heure, en imposant un profil de température de 250°C en moyenne, et une pression en zone de dégazage d'environ 400 mbars. La pression matière mesurée à la filière est voisine de de 8 bars.

10

On incorpore le produit obtenu à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 2 à l'aide d'un doseur à poudre gravimétrique à un débit déterminé de façon à obtenir un taux de produit dans le polymère de 20% massique.

15

La bonne coulabilité de la poudre permet d'utiliser des systèmes de doseurs standards sans aucune difficulté et surtout sans poussilage.

On injecte dans des conditions standard, les granulés obtenus sur une presse Billon de 85 tonnes, avec un temps de cycle de 40 secondes, une température de moule de 80°C et un profil de température imposé au fourreau de 250°C afin d'obtenir des éprouvettes pour les test UL-94 d'épaisseurs 1.6 et 0.8 mm.

20

B-1-2 préparation d'éprouvettes en polyamide 66 additivé (PA66)

On extrude du polyamide 66 chargé à 20% en fibres de verre dans une extrudeuse bi vis Leistritz à un débit compris entre 6 et 7 kg / heure, en imposant un profil de température de 280°C en moyenne, et une pression en zone de dégazage d'environ 400 mbars. La pression matière mesurée à la filière est voisine de de 8 bars.

25

On incorpore le produit obtenu à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 2 à l'aide d'un doseur à poudre gravimétrique à un débit déterminé de façon à obtenir un taux de produit dans le polymère de 20% massique.

30

La bonne coulabilité de la poudre permet d'utiliser des systèmes de doseurs standards sans aucune difficulté et surtout sans poussilage.

On injecte dans des conditions standard, les granulés obtenus sur une presse Billon de 85 tonnes, avec un temps de cycle de 40 secondes, une température

de moule de 80°C et un profil de température imposé au fourreau de 280°C afin d'obtenir des éprouvettes pour les test UL-94 d'épaisseurs 1.6 et 0.8 mm.

2) Détermination du comportement au feu des éprouvettes de polyamide

5

Le comportement au feu des échantillons obtenus sont testés en suivant le test UL-94 selon la procédure des « Underwriters Laboratories » décrits dans la norme ISO 1210 :1992 (F) Ce test est réalisé selon les cas avec des éprouvettes d'épaisseurs de 6.4, 3.2, 1.6, 0.8 et 0.4 mm. Le résultat obtenu n'a de sens qu'en regard de l'épaisseur testée.

10

Un exemple de résultat est donné ici avec les échantillons de polyamide 6 et polyamide 66 chargés à 20% de fibres de verre et additivés du produit correspondant à l'Exemple 2, mis en forme suivant le descriptif donné ci-dessus aux points B-1-1 et B-1-2 pour mouler des éprouvettes UL94 V d'épaisseurs 1.6 et 0.8 mm.

15

Les résultats de ce test obtenus après 48 h à 23°C sont donnés dans le tableau I ci-dessous en suivant les critères de classification définis par la norme ISO 1210 :1992 (F).

20

Tableau I

conditionnements	Classement	
Epaisseurs d'échantillons UL (mm)	1.6	0.8
PA66 20% FV	V2	NC
PA66 20% FV + 20% Exemple 2	V0	V1
PA6 20% FV	NC	NC
PA6 20% FV + 20% Exemple 2	V2	V2

FV signifie fibre de verre

Ces essais montrent que le produit obtenu à l'issue de la préparation décrite dans l'exemple 2 confère au polyamide des propriétés ignifugeantes satisfaisantes. On obtient en effet un classement V0 pour une épaisseur de 1.6 mm pour le polyamide 66, et des performances ignifugeantes sensiblement

25

améliorées pour le polyamide 6 si on le compare au même polyamide 6 testé sans cet additif.

5 B-2 Polypropylène

2) préparation d'éprouvettes en polypropylène (PP)

Deux formules sont préparées :

Formule 1 :

10 Le polypropylène seul est malaxé pendant 3 minutes à 200 tr/min à 155°C.

On introduit ensuite dans le malaxeur 18% en poids de la poudre correspondant à l'Exemple 1 par rapport au poids total du mélange, 6% en poids de pentaerythritol par rapport au poids total du mélange et 6% en poids de mélamine par rapport au poids total du mélange et on poursuit le malaxage pendant 3 minutes.

Formule 2 :

20 Le polypropylène seul est malaxé pendant 3 minutes à 200 tr/min à 155°C. On introduit ensuite dans le malaxeur 20% en poids de la poudre correspondant à l'Exemple 1 par rapport au poids total du mélange et on poursuit le malaxage pendant 3 minutes.

25 On procède ensuite à une thermocompression des échantillons obtenus avec les deux formules à une température de 190°C à 1 bar pendant 4 minutes, puis à 100 bars pendant 1 minute et à 200 bars pendant 1 minute, on refroidit ensuite pendant 4 minutes en maintenant cette pression de 200 bars.

On obtient ainsi par thermocompression, avec les moules ad hoc, des barreaux pour les tests de comportement au feu de type UL94 (épaisseur 3.2 mm).

30 2) Détermination du comportement au feu des éprouvettes

Le comportement au feu des échantillons obtenus avec les deux formules est déterminé en suivant le test UL-94 selon la procédure des « Underwriters Laboratories » décrits dans la norme ISO 1210 :1992 (F) et décrit plus haut.

Un exemple de résultat est donné ici avec les échantillons correspondant aux Formules 1 et 2, mises en forme suivant le descriptif donné plus haut pour mouler des éprouvettes UL94 V d'épaisseurs 3.2 mm.

- Les résultats de ce test sont donnés dans le tableau II ci-dessous en suivant les
- 5 critères de classification définis par la norme ISO 1210 :1992 (F).

Tableau II

Epaisseurs d'échantillons UL (mm)	3.2
PP seul	NC
PP + 18% Exemple 1 + 6% pentaerythritol + 6% mélamine	V2
PP + 20 % Exemple 1	V2

- 10 Ces essais montrent que le produit correspondant à l'Exemple 1 confère au Polypropylène des propriétés de combustion satisfaisantes en particulier lorsque ce produit est introduit seul dans le Polypropylène (Formule 2), puisqu'un classement V2 est obtenu (NC pour le Polypropylène seul) pour un taux d'additif de seulement 20%.
- 15 L'ajout de Pentaerythritol et de Melamine en plus du produit correspondant à l'exemple 1 dans le Polypropylène (Formule 1) donne un classement qui reste correct (V2 contre NC pour le Polypropylène seul) mais à un taux d'additif supérieur.
- On constate donc l'intérêt du produit correspondant à l'exemple 1 comme
- 20 ignifugeant qui améliore significativement les performances en retard au feu du Polypropylène.

Revendications

- 5 1) Procédé d'imprégnation à sec d'un oxyde minéral de grande porosité par une quantité suffisante d'un agent ignifugeant liquide, ledit agent ignifugeant liquide étant différent de l'acide orthophosphorique ou de l'acide polyphosphorique.
- 10 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est un oxyde minéral ayant un volume poreux total d'au moins 1 ml/g.
- 15 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'oxyde minéral de grande porosité est un oxyde minéral ayant un volume poreux total d'au moins 2 ml/g.
- 20 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est choisi parmi la silice, l'alumine, la silice-alumine, le silico-aluminate de sodium, le silicate de calcium, le silicate de magnésium, la zircone, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de cérium ou l'oxyde de titane.
- 25 5) Procédé selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est une silice.
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisée en ce que l'oxyde minéral est une silice amorphe.
- 30 7) Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la silice amorphe est une silice synthétique.

- 8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la silice synthétique est une silice précipitée.
- 9) Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la silice précipitée se présente sous la forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns.
- 10) Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la silice est une silice hautement dispersible.
- 11) Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que la silice est une silice à faible reprise en eau.
- 12) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la quantité suffisante d'agent ignifugeant liquide à utiliser pour l'imprégnation correspond de préférence à la quantité maximale qu'il est possible d'imprégner sur l'oxyde minéral, c'est à dire le volume pour lequel l'oxyde minéral n'est plus capable d'absorber l'agent ignifugeant liquide.
- 13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant liquide utilisé est choisi parmi les esters phosphoniques ou les esters phosphoriques.
- 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'agent ignifugeant liquide est visqueux.
- 15) Procédé selon la revendication 13, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 100 centipoises à 25°C.
- 16) Procédé selon la revendication 13, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 1000 centipoises à 25°C.

- 17) Procédé selon la revendication 13, caractérisée en ce que la viscosité de l'agent ignifugeant est supérieure ou égale à 10000 centipoises à 25°C.
- 18) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que l'agent ignifugeant est choisi parmi l'Antiblaze 1045, le fyrolflex RDP ou le Fyrolflex BDP.
- 19) Produit susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.
- 20) Utilisation du produit selon la revendication 19 pour l'ignifugation des polymères.
- 21) Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce que les polymères sont choisis parmi les polymères thermodurcissables.
- 22) Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce que les polymères sont choisis parmi les polymères thermoplastiques.
- 23) Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est une polyoléfine.
- 24) Utilisation selon la revendication 23, caractérisée en ce que la polyoléfine est du polypropylène.
- 25) Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est un polyamide.
- 26) Utilisation selon la revendication 25 caractérisée en ce que le polymère est le polyamide 6.
- 27) Utilisation selon la revendication 25 caractérisée en ce que le polymère est le polyamide 6,6.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02111 / IA	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 09886	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) NOUVEL AGENT IGNIFUGEANT A BASE D'UN IGNIFUGEANT LIQUIDE IMPREGNE SUR UN OXYDE MINERAL DE GRANDE POROSITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LEITE	
Prénoms		Lorraine	
Adresse	Rue	26, rue Alphonse Penaud	
	Code postal et ville	75020	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ZANETTO	
Prénoms		Jean-Emile	
Adresse	Rue	46, rue Rodier	
	Code postal et ville	75009	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LAMBERT	
Prénoms		André	
Adresse	Rue	Chemin des Acacias Vieux-Vaugris	
	Code postal et ville	38121	REVENTIN-VAUGRIS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
 ANDRIEU Isabelle			



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 250899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02111 / IA	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 09886	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) NOUVEL AGENT IGNIFUGEANT A BASE D'UN IGNIFUGEANT LIQUIDE IMPREGNE SUR UN OXYDE MINERAL DE GRANDE POROSITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PONNOURADJOU	
Prénoms		Alexis	
Adresse	Rue	98, avenue Félix Faure	
	Code postal et ville	75015	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		 ANDRIEU Isabelle	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT Application

FR0302444

